Über die chemische Konstitution der Feldspate

von

G. Tschermak,

w. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1903.)

Die chemische Struktur der natürlichen Silikate ist bisher nur insoweit bekannt, als dieselbe sich bei den einfachsten Verbindungen, wie Olivin, Willemit, von selbst ergibt. Sobald aber mehrere Stoffe in dem Silikat enthalten sind, wie im Diopsid, Tremolit, wird die chemische Konstitution mehrdeutig und es hat bis jetzt jedes Mittel gefehlt, hier eine Entscheidung zu treffen. Die größten Schwierigkeiten bieten aber die aluminiumhaltigen Silikate, weil das Aluminium bald für sich dreiwertig, bald als einwertige Gruppe AlO in die Verbindung tritt. Dadurch wird die Struktur derselben vieldeutig und es ist ein vergebliches Bemühen, den Bau dieser Verbindungen auf Grund von Analogien erraten zu wollen. Ein Einblick in die Struktur chemischer Verbindungen läßt sich nur auf dem Wege des Experimentes gewinnen. Es hat auch nicht an Versuchen in dieser Richtung gefehlt, von denen manche, die in neuerer Zeit unternommen wurden, viel versprechend sind. Die synthetischen Versuche bei hohen Temperaturen wurden in der Regel nicht zu dem hier angegebenen Zwecke angestellt. Die Werke von C. W. C. Fuchs,[1] von Fouqué und Michel Lévy[2]

[1] Die künstlich dargestellten Mineralien. Leipzig, 1864.

[2] Synthèse des minéraux et des roches, Paris, 1882; auch Meunier, Les méthodes de synthèse en Minéralogie, Paris. 1891.

enthalten ungemein zahlreiche Nachweise bezüglich der Nachahmung natürlicher Silikate und zeigen, mit welchem Eifer und Erfolge die Mineralsynthese in Frankreich gepflegt wurde. Die Versuche von Lagorio[1] und von Morozewicz[2] streifen schon das hier angedeutete Gebiet, indem sie die Entstehungsbedingungen von Silikaten im Magma verfolgen; auch einige von Doelter[3] ausgeführte Versuche berühren dasselbe. Ein analytisches Verfahren, das die Einwirkung von Salzsäuredämpfen bei hohen Temperaturen benutzt, lieferte bei der Anwendung durch Clarke und Schneider[4] keine einfachen Resultate und gegen die Methode wurde begründete Einsprache erhoben.[5] Ein anderes, von Zulkowski befolgtes Verfahren,[6] das auf die Bestimmung des Glühverlustes beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat beschränkt ist, begegnet dem gleichen Einwande. Durch die Anwendung hoher Temperaturen wird die chemische Struktur vieler Silikate verändert, andere werden gänzlich zerstört, insbesondere die wasserstoffhaltigen, daher die auf solche Art erhaltenen Resultate keinen sicheren Schluß auf die ursprüngliche Beschaffenheit des Minerales gestatten und ganz unbrauchbar sind, wenn die erhaltenen Produkte nicht vollständig untersucht werden.

Ungemein zahlreiche Versuche, darunter solche bei minder hohen Temperaturen und bei Anwendung wässeriger Lösungen wurden von dem kürzlich dahingeschiedenen Lemberg ausgeführt und in den Jahren 1876 bis 1888 publiziert.[7] Dieselben sind vorzugsweise auf die Umwandlung von Silikaten durch Austausch der Alkalien und zweiwertiger Metalle, wie Calcium und Magnesium, gerichtet.

---

[1] Über die Natur der Glasbasis. Tschermak's Min. und petr. Mitteil., 8, S. 421 (1881).

[2] Experim. Untersuchungen über die Bildung der Mineralien im Magma. Ebenda, 18, S. 1 und S. 250 (1889).

[3] Jahrbuch für Min., 1890, I, S. 118.

[4] Zeitschr. für Krystallographie und Min., 18, S. 390 (1891).

[5] Brauns in der Zeitschr. für unorgan. Chemie, 8, S. 348 (1895).

[6] Diese Sitzungsberichte, 109, IIb, S. 851 (1900).

[7] Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch., 28, S. 519; 35, S. 557; 37, S. 959; 39, S. 559; 40, S. 357.

Die Methode wäre geeignet gewesen, abgesehen von den Umwandlungen, auch über die chemische Konstitution wichtiger Silikate Licht zu verbreiten, wenn die Untersuchung vollständig durchgeführt und alle erhaltenen Produkte, die unlöslichen Rückstände bezüglich ihrer Homogeneität, die gelösten Substanzen hinsichtlich der Quantität und chemischen Zusammensetzung geprüft worden wären. In der Form, wie sie vorliegen, geben sie nur über die Möglichkeit bestimmter Umwandlungen einen Aufschluß; einzelne Resultate werden erst einen Wert erhalten, wenn die chemische Struktur der behandelten Minerale bekannt sein wird. Einige Untersuchungen von Thugutt[1] bewegen sich auf ungefähr gleicher Bahn.

Der erste Schritt in das noch dunkle Gebiet begegnet der Frage, von welchen Säuren die einzelnen Silikate abzuleiten seien. Eine Zeit lang schien es, als ob mit dem zuerst von Wurtz angegebenen Schema der Polysiliciumsäuren[2] ein Auslangen gefunden werden könnte. Nach diesem lassen sich von n Molekeln Siliciumhydroxyd SiO_4H_4 durch Austritt von $n-1$ bis $2n-1$ Molekeln H_2O unzählige Polykieselsäuren ableiten. Als Beispiele mögen die Formeln der Säuren dieser Reihe von $n=1$ bis $n=4$ aufgezählt werden. Die mit * bezeichneten sind polymer, ebenso die mit † bezeichneten.

SiO_4H_4	* SiO_3H_2			
$Si_2O_7H_6$	* $Si_2O_6H_4$	† $Si_2O_5H_2$		
$Si_3O_{10}H_8$	* $Si_3O_9H_6$	$Si_3O_8H_4$	$Si_3O_7H_2$	
$Si_4O_{13}H_{10}$	* $Si_4O_{12}H_8$	$Si_4O_{11}H_6$	† $Si_4O_{10}H_4$	$Si_4O_9H_2$

Dieses Schema hat sich jedoch als zu dürftig erwiesen, weil von den höheren Säuren, mit Ausnahme jener der ersten Kolumne, mehrere, endlich viele Isomere denkbar sind. Mit dem Schema war aber auch bloß die Möglichkeit solcher Verbindungen angedeutet. Welche dieser Säuren im gegebenen

[1] Zeitschr. für unorgan. Chemie, 2, S. 65 (1892); Jahrbuch für Min., 9. Beilageband, S. 554 (1895). Siehe die Bemerkungen von Weinschenk in der Zeitschr. für Krystallographie, 23, S. 298, und von Traube daselbst, 28, S. 620.

[2] Leçons de philosophie chimique. Paris, 1864, p. 180.

Falle anzunehmen sei, kann nur durch den Versuch entschieden werden.

Ich glaube nun einen Weg angeben zu können, dessen Ziel die Lösung dieser ersten Aufgabe ist und der zur Isolierung jener Säuren leitet, welche den einzelnen Silikaten zugrunde liegen. Werden diese Säuren dargestellt und wird deren Zusammensetzung bestimmt, so ist damit die Grundlage für die weiteren Untersuchungen gegeben, die zu entscheiden haben, welche der Säuren gleicher prozentischer Zusammensetzung vorliegt.

Das Unternehmen erscheint von vornherein durchführbar, weil die aus verschiedenartigen Verbindungen abgeschiedenen Kieselsäuren auch physikalisch verschieden erscheinen. Olivin liefert eine Gallerte, Analcim eine schleimige Kieselsäure, Leucit ein Pulver. Aber die bisherigen Erfahrungen könnten abschreckend wirken, denn sie ergeben eine solche Unbeständigkeit der untersuchten Säuren, daß es bis jetzt vergeblich schien, hier zu einem brauchbaren Resultat zu gelangen.

Die bisher dargestellten Kieselsäuren sind zumeist solche, die im ursprünglichen Zustande als gallertartige oder flockige Massen erscheinen. Einzelne Beobachtungen an solchen Gebilden sprechen für die Existenz einer Kieselsäure von der Zusammensetzung SiO_3H_2, welche beim Glühen 23% Wasser abgeben würde. Graham erhielt durch Dialyse eine Kieselsäure, die, im Vakuum und nachher zwei Tage über Schwefelsäure getrocknet, 21·99% Wasser lieferte. Ebelmen gibt für jene Kieselsäure, die aus kieselsaurem Äthyl erhalten wurde, einen Glühverlust von 19·8 an. Bei Versuchen, die Frémy anstellte, wurde Kieselsäure abgeschieden, die der Formel $Si_3O_8H_4$ entspricht, welche 16·59% Wasser fordert. Bei der Zersetzung von Schwefelsilicium ergab sich eine Säure mit 16·7%, aus Alkalisilikat eine solche mit 16·2%, aus Fluorsilicium eine mit 16·8% Wasser. In den beiden letzteren Fällen war die Säure im Vakuum getrocknet. Alle diese Resultate sind aber als zufällige zu bezeichnen, weil diese Säuren fortwährend ihre Zusammensetzung ändern und in keinem der angeführten Fälle zu erkennen ist, in welchem Stadium der Veränderung die Bestimmung ausgeführt wurde. Gottlieb, der eine größere

Reihe von Beobachtungen anstellte,[1] ging so vor, daß er die aus Fluorsilicium erhaltene Kieselsäure nach dem Auspressen zuerst in gelinder Wärme, nachher im Exsikkator über Schwefelsäure trocknete. Nach 117 bis 172 Tagen ergab sich ein Wassergehalt von 6·13%, nach folgendem Erwärmen auf 130 bis 140° ein solcher von 4·47 und nach dem Trocknen bei 180 bis 200° ein solcher von 4·19%.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Masche zur selben Zeit angestellt.[2] Rammelsberg erhielt auch ähnliche Resultate,[3] darunter ein solches, das die aus einem natürlichen Silikat erhaltene Kieselsäure betrifft. Er untersuchte die aus Wollastonit abgeschiedene Säure und fand nach längerem Trocknen über Schwefelsäure bloß 4·5 bis 7% Wasser. Der Wollastonit hat eine der Formel SiO_3Ca entsprechende Zusammensetzung, demnach wäre zu erwarten, daß bei der Zersetzung desselben eine Kieselsäure von der Formel SiO_3H_2 abgeschieden wird, welcher 23% Wasser entsprechen. Statt dessen wurden 4·5 bis 7% gefunden. Nach solchen Ergebnissen hielt sich Gottlieb für berechtigt, die Existenz der Säuren SiO_4H_4 und SiO_3H_2 zu leugnen, und Rammelsberg war der gleichen Ansicht. Beide waren von der vorgefaßten Meinung ausgegangen, daß die vorgenannten Kieselsäuren Verbindungen sein müßten, die das scharfe oder langwierige Trocknen gut vertragen, aber diese Meinung war unberechtigt. Die Substanzen, welche sie der Beobachtung unterzogen, waren längst umgestanden und verändert und konnten daher kein gutes Resultat liefern.

Wenn man die Stellung des Siliciums in der vierwertigen Reihe zwischen Kohlenstoff und Titan berücksichtigt, so wird man erwarten, daß der Kieselsäure ein Verhalten zukomme, das zwischen dem der Kohlensäure und jenem der Titansäure liegt. Was die Kohlensäure betrifft, so kennt man die Verbindung CO_4H_4 gar nicht und die Kohlensäure CO_3H_2 ist,

[1] Journal für prakt. Chemie, 6, S. 185 (1873). Daselbst ist auch die Literatur bis zu dieser Zeit angegeben.

[2] Poggendorff's Ann. der Physik, 26, S. 90 (1872).

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., 1872, S. 1006. Siehe auch Dammer's Handbuch der unorgan. Chemie, 2, I, S. 504.

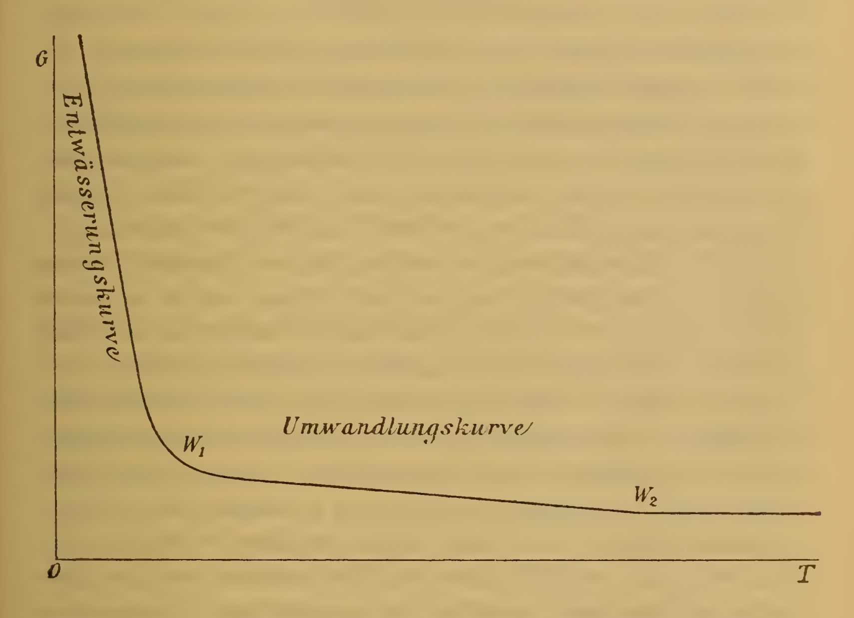
wofern diese Verbindung existiert, sehr unbeständig, Polymere derselben sind unbekannt. Hingegen ist die Titansäure TiO_4H_4 eine wohl definierte, bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit beständige Verbindung, aus der bei 100° oder nach längerem Trocknen eine Verbindung TiO_3H_2 hervorgeht. Außerdem kennt man mehrere höher zusammengesetzte Titansäuren. Demnach ist man zu der Vermutung berechtigt, daß die Kieselsäuren SiO_4H_4 und SiO_3H_2, wenn sie darstellbar sind, die Eigenschaften labiler Verbindungen besitzen werden, während die höher zusammengesetzten Säuren schon beständiger sein dürften.

Die letztere Vermutung hat sich bei meinen Versuchen vollkommen bestätigt. Die höher zusammengesetzten Kieselsäuren sind luftbeständig und ergeben auch nach längerer Zeit denselben Wasserstoffgehalt, für den Nachweis der niedriger zusammengesetzten Säuren aber eignet sich eine Methode, die ich mit Erfolg angewendet habe.

Die aus Siliciumchlorid, Anorthit, Wollastonit etc. dargestellte und gereinigte Säure wird anfänglich in Berührung mit Wasser erhalten. Sobald beim Eintrocknen, das bei konstanter Temperatur und ungefähr gleichbleibendem Dampfdruck erfolgt, der Wasserspiegel verschwunden ist, beginnt man mit der Wägung und setzt dieselbe Tag für Tag um die gleiche Stunde fort, wobei in der ersten Zeit eine fortlaufende Gewichtsverminderung beobachtet wird, die dem Entweichen des mechanisch gebundenen Wassers entspricht. Die täglichen Wägungsdifferenzen sind jetzt sehr große. Eines Tages ergibt sich plötzlich eine kleine Differenz und man ist an einem Wendepunkt angelangt.

Wird horizontal die Zeit, in Tageseinheiten gemessen, aufgetragen und bedeuten die zugehörigen Ordinaten die entsprechenden Gewichte der untersuchten Kieselsäure, so ergibt sich für den ersten Teil der Zeit eine Kurve, die Entwässerungskurve, die bis zu dem Gefällsbruche oder Wendepunkte W_1 reicht, in dem die Säure jene Zusammensetzung hat, welche ihr bei der Entstehung zukommt. Von W_1 angefangen beginnt die Umwandlungskurve, denn die Substanz verliert während der folgenden Zeit wiederum an Gewicht, indem sie sich

allmählich in eine höher zusammengesetzte Säure verwandelt, und es ergibt sich bei den anfänglich niedrig zusammengesetzten Säuren ein zweiter Wendepunkt W_2, der wiederum einer bestimmten Zusammensetzung entspricht. Ein allenfalls auftretender dritter Wendepunkt ist wegen des flachen Verlaufes der Kurve schwer zu konstatieren. Es zeigt sich nun, daß die aus Siliciumchlorid $SiCl_4$ erhaltene Säure eine Gewichtskurve liefert, die am ersten Wendepunkte W_1 einem Wassergehalte von 37% entspricht, wonach dieser Säure die Zusammen-



setzung SiO_4H_4 zukommt. Die aus Olivin abgeschiedene Säure verhält sich ebenso, während die aus Anorthit, Wollastonit erhaltene Säure den Wendepunkt W_1 bei einem Gehalte von 23% Wasser angibt, was der Formel SiO_3H_2 entspricht etc.

Die hier angeführte Methode, nach welcher bei höher zusammengesetzten Kieselsäuren die Bestimmung der Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande ausgeführt, bei den niedrig zusammengesetzten aber der erste Wendepunkt der Gewichtskurve wahrgenommen wird, eignet sich sonach zur Ermittelung der aus den Silikaten abgeschiedenen Kieselsäuren. Bisher wurden aus verschiedenen Silikaten Säuren von

den Zusammensetzungen SiO_4H_4, SiO_3H_2, $Si_2O_7H_6$, $Si_2O_6H_4$, $Si_3O_8H_4$, $Si_3O_7H_2$ erhalten. Näheres darüber soll in einer späteren Publikation mitgeteilt werden. Als geeignetes Mittel zur Zerlegung der Silikate ohne Zerstörung der enthaltenen Säuregruppe erschien mir die konzentrierte oder verdünnte Salzsäure, weil diese kräftig wirkt, die gewöhnlich vorkommenden Metalle in Lösung überführt und keinen erheblichen wasserentziehenden Einfluß auf das ungelöste Produkt ausübt. Bei den leicht aufschließbaren Mineralen geschah die Zerlegung bei gewöhnlicher Temperatur, bei den schwieriger zersetzbaren wurde eine Einrichtung des Wasserbades getroffen, gemäß welcher die Temperatur niemals über 76° C. stieg. Die abgeschiedene Kieselsäure wurde durch Dekantieren ausgewaschen, bis keine Spur von Chlor mehr nachzuweisen war. Hierauf wurde die Menge des in die salzsaure Lösung übergegangenen Siliciums bestimmt und bei den später anzuführenden Untersuchungen immer nur ein geringer Betrag gefunden. Die erhaltene Kieselsäure wurde sodann in einem kühlen Raume von ziemlich konstanter Temperatur dem Eintrocknen überlassen und bis zum konstanten Gewichte oder über den ersten Wendepunkt hinaus getrocknet. Endlich wurde die Menge des Wasserstoffes durch den Glühverlust bestimmt und das zurückbleibende Siliciumdioxyd jedesmal mit Flußsäure auf seine Reinheit geprüft. Um die dargestellten Säuren zu charakterisieren, wurde die Dichte derselben im lufttrockenen Zustande oder beim Eintritte der Wendepunkte der Gewichtskurve pyknometrisch ermittelt. Die Anwendung von schweren Flüssigkeiten hat sich nicht als praktikabel erwiesen, weil diese den Zustand des Produktes ändern. Manche Verschiedenheiten ergeben sich bei der Behandlung der Säuren mit Natronlauge und mit warmer Sodalösung, daher das Verhalten gegen dieselben bestimmt wurde.

Die Verwandlung des geprüften Silikates in die entsprechende Säure läßt sich öfters an dünnen Blättchen verfolgen, die für längere Zeit bis zur völligen Umwandlung in Salzsäure gelegt werden. Rinne hat am Heulandit die hier auftretenden Erscheinungen verfolgt. An solchen Blättchen wurden von Herrn Prof. Becke die Brechungsquotienten nach

Verschwinden der Konturen in gleichbrechenden Medien ermittelt.

Von den Versuchen, die ich bisher anstellte, sollen hier einige die Feldspate betreffende mitgeteilt werden, weil dieselben ein allgemeineres Interesse darbieten. Für die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit bin ich Herrn Prof. Becke und Herrn Dr. Focke zu vielem Danke verpflichtet.

Beobachtungen.

Anorthit. Das gepulverte Mineral wird durch Salzsäure leicht zersetzt. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind nach den Umständen verschieden. Wird sehr viel Säure mit einemmale zugesetzt, so löst sich reiner Anorthit vollständig auf, bei geringerer Menge bildet sich eine Gallerte. Letztere zeigt aber unter dem Mikroskop viele Teilchen, die als abgerundete isotrope Splitter erkannt werden. Daraus ist zu schließen, daß das feinste Pulver des Anorthits in eine gallertige Kieselsäure übergeführt wird, die sich in der Säure teilweise auflöst, während die gröberen Teilchen eine Kieselsäure bilden, die noch die Form des angewandten Pulvers zeigt. Bei Anwendung einer solchen Menge konzentrierter Säure, welche etwas mehr als hinreichend ist, um die Zersetzung zu vollenden, bildet sich oberhalb etwas Gallerte, unterhalb aber bleibt ein Pulver, das nach völliger Zersetzung nicht mehr unter dem Glasstabe knirscht und unter dem Mikroskop aus Splittern von der Form des ursprünglichen Pulvers besteht. Diese Splitter sind isotrop. Wird hierauf reichlich Wasser zugesetzt, so trennt sich die obere Gallertschicht in Flocken und feines Pulver, die zu Boden sinken und sich mit dem gröberen Pulver vereinigen, ferner in lösliche Kieselsäure, die von der verdünnten Säure aufgenommen wird.

Zur Untersuchung wurde Anorthit vom Vesuv angewandt. Das Material bestand aus wasserhellen, von Einschlüssen ganz freien Krystallen, deren Dichte zu 2·745 bestimmt wurde. Die Analyse ergab, verglichen mit der Berechnung für die Formel $Si_2O_8Al_2Ca$:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	43·65	43·30 [1]
Aluminiumoxyd	35·80	36·63
Calciumoxyd	20·45	20·07
Natriumoxyd	0·31	
	100·21	100

Das Pulver des Minerales wurde in der zuletzt angeführten Weise mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei in einem Falle von dem in dem Anorthit enthaltenen Silicium 3·47 % in Lösung übergingen. Der durch vielmaliges Dekantieren vollkommen ausgewaschene Bodensatz erschien pulverig und zeigte unter dem Mikroskop dieselben Formen und Größen der Splitter wie das ursprüngliche Pulver, außerdem auch wenige flockige Teilchen. Nachdem derselbe im kühlen Raume trocken geworden, ergab er nur für kurze Zeit, höchstens einen Tag, ungefähr konstantes Gewicht, um sodann wieder an Gewicht abzunehmen. Die weiter angegebene Zusammensetzung bezieht sich auf den Wendepunkt, wo die Umwandlungskurve beginnt. In diesem Zustande repräsentiert er nach meinem Dafürhalten die Säure des Anorthits. Der Glühverlust ergibt jetzt das Verhältnis $Si : H_2$.

	Berechnet	Beobachtet	
Siliciumdioxyd	77·02		
Wasser	22·98	23·12	23·72

Die kleinste Formel der Säure ist demnach SiO_3H_2.

Die Dichte der Säure wurde zu 1·813 bei 17° C. bestimmt. Wenn aus den vorstehenden Daten die Volumänderung bei der Entstehung der letzteren berechnet wird, so ergibt sich, daß aus 100 Volumen Anorthit 85·8 Volumen der Säure gebildet werden, also eine Verminderung des Volums um 14·2 % eintritt.

Durch heiße Sodalösung wird die Säure in kürzester Zeit vollständig aufgelöst. Wird die frisch bereitete Säure bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag hindurch mit so viel Natronlauge behandelt, daß die Verbindung SiO_3NaH entstehen und

[1] Si = 28·4, Al = 27·1, Ca = 40, K = 39·15, Na = 23·05, O = 16, H = 1·01.

ein Rest der Säure bleiben kann, so hat der letztere nach dem Auswaschen nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung, sondern gibt einen Glühverlust von 17·04%, was der Formel $Si_3O_8H_4$ entsprechen würde, welche 16·59% Wasser fordert.

Nach diesem Befunde wird man die aus dem Anorthit erhaltene Säure, die den Charakter der niedrig zusammengesetzten Säuren an sich trägt, für Metakieselsäure zu halten haben. Die Beobachtungen an den zunächst stehenden Säuren werden dies bestätigen. Die Formel der Säure des Anorthits wäre demnach

$$SiO_3H_2,$$

während die Verbindung Anorthit bisher meistens von der Orthokieselsäure SiO_4H_4 abgeleitet wurde.

Um den Fortgang der Zersetzung des Anorthits zu verfolgen, wurden dünne Blättchen desselben in ziemlich konzentrierte Salzsäure gelegt und bei gewöhnlicher Temperatur zwei bis drei Wochen belassen, worauf die Umwandlung unter Beibehaltung der Umrisse vollendet war. Anfangs erschienen an der Oberfläche viele Ätzfiguren, später aber schritt die Zersetzung an manchen Stellen schlauchförmig in das Innere fort und der Rand der Blättchen verwandelte sich in eine isotrope Masse. Der unzersetzte Teil des Blättchens wurde immer dünner und erschien beiderseits mit einer isotropen, von vielen feinen, zum Blättchen senkrechten Sprüngen durchzogenen Schichte bedeckt. Der isotrope Rand wurde nun breiter, war gegen den unzersetzten Teil durch ebene Flächen abgegrenzt, ebenso zeigten sich die früheren schlauchförmigen Vertiefungen als ebenflächig begrenzte Löcher im unzersetzten Anorthit. Die Zwillingslamellen des letzteren verschwanden spurlos und schließlich war das ganze Blättchen in eine isotrope Lamelle verwandelt, deren Brechungsquotient von Prof. Becke zu 1·44 bestimmt wurde. Das Auftreten der vielen feinen Sprünge in dem umgewandelten Blättchen erklärt sich aus der Abnahme des Volumens, die vorher berechnet wurde.

Albit. Die Zersetzung durch Säuren schreitet nur sehr allmählich vorwärts, daher der Versuch mit einer geringen Menge, ungefähr 0·5 *g*, ausgeführt wurde. Diese war in Form des feinsten Pulvers durch sorgfältiges Schlämmen erhalten

worden. Nach drei Monaten war die Zersetzung durch konzentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine unmerkliche, in die Lösung war bloß eine sehr geringe Menge der Substanz übergegangen. Darauf wurde eine etwas höhere Temperatur angewandt, indem der locker gedeckte Platintiegel in ein kleines Wasserbad gestellt wurde, das in ein größeres Wasserbad eintauchte. Bei dieser Einrichtung erreichte die Zersetzungsflüssigkeit im höchsten Falle eine Temperatur von 73 bis 76°. Tagsüber war das Wasserbad geheizt, bei Nacht blieb es kühl, da in meinem Laboratorium für kontinuierliche Prozesse keine Vorkehrungen getroffen sind. So dauerte die Einwirkung der Salzsäure drei Monate, doch schätze ich die Zeit, während welcher die oben genannte Temperatur herrschte, doch nur auf etwa 500 Stunden. Die Zersetzung schritt allmählich vorwärts, indem die feinen Splitter, aus dem das Pulver bestand, weicher wurden, unter dem Glasstabe kein deutliches Knirschen mehr wahrnehmen ließen und unter dem Mikroskop die Abnahme der Doppelbrechung zeigten. Endlich war die Verwandlung bis auf einen kleinen Rest vollendet, der Rückstand ließ zum größten Teile noch die Form des angewandten Pulvers bei einfacher Lichtbrechung erkennen und bestand im übrigen aus kleinen Klümpchen von feinkörniger Textur und schwacher Aggregatpolarisation und aus wenigen doppelbrechenden abgerundeten Splittern als Resten des ursprünglichen Minerales. Dieser Rückstand wurde im kühlen Raume zur Trockene gebracht und dabei täglich bis zum Eintreten konstanten Gewichtes gewogen. Nach dem Glühen wurde das Pulver mit Flußsäure behandelt und in dem sehr geringen Reste die Tonerde und das Natron bestimmt, die, auf Albit zurückgerechnet, in Abzug gebracht wurden. Die nach der Zersetzung erhaltene Lösung wurde eingedampft und zur Kontrolle der Analyse sowie zur Bestimmung der gelösten Kieselsäure verwendet.

Zu dem Versuche dienten klare Krystalle des Albits von Morro Velho in Brasilien, welche die Dichte 2·627 ergaben und die Zusammensetzung gegenüber der Berechnung nach der Formel Si_3O_8AlNa:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	68·41	68·81
Aluminiumoxyd ...	19·80	19·40
Calciumoxyd	0·08	
Natriumoxyd	11·17	11·79
Kaliumoxyd	0·21	
	99·67	100

Der durch Zersetzen mit Salzsäure gewonnene Rückstand enthielt den größten Teil des im Albit enthaltenen Siliciums, nur 3·4% desselben waren in die Lösung übergegangen. Diese Zahl ist aber mit jener, die für andere Silikate sich ergab, nicht zu vergleichen, weil für Albit eine viel größere Menge Salzsäure angewandt und die Zerlegung bei etwas erhöhter Temperatur vorgenommen und lange Zeit fortgesetzt wurde. Das erhaltene Produkt ist nach meinem Dafürhalten als die dem Albit zugrunde liegende Säure anzusehen, deren Zusammensetzung zu $Si_3O_7H_2$ bestimmt wurde.

	Berechnet	Gefunden lufttrocken	Über $CaCl_2$ getrocknet
SiO_2	90·96		
H_2O	9·04	9·98	8·89

Diese höher zusammengesetzte Kieselsäure ist demnach schon sehr beständig. Die Dichte der Albitsäure wurde wegen unzureichender Quantität nicht direkt bestimmt, sondern aus der für Labradorit erhaltenen Zahl zu 2·043 berechnet. Aus den angeführten Daten ergibt sich, daß bei der Zersetzung aus 100 Volumen Albit 97·4 Volumen Albitsäure entstehen.

Nach dem vorstehenden Ergebnisse des Versuches ist die Formel der Albitsäure

$$Si_3O_7H_2,$$

während bisher angenommen wurde, daß der Albit sich von der Säure $Si_3O_8H_4$ ableite. Dünne Blättchen von Albit werden von kalter und von warmer Salzsäure nicht merklich angegriffen. Es würde einer lange dauernden Einwirkung bei erhöhter Temperatur bedürfen, um die Verwandlung herbeizuführen.

Labradorit. Von dem durch Schlämmen erhaltenen feinen Pulver wurden für die Versuche 0·5 bis 1·6 *g* verwendet und durch konzentrierte Salzsäure zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur dauerte die Einwirkung ungefähr drei Monate, bis die Zersetzung eine vollständige war, bei Anwendung der beim Albit beschriebenen Methode war die Zerlegung in einem Monate vollendet, jedoch dauerte die Einwirkung der höheren Temperatur von 73 bis 76° nach meiner Schätzung nur beiläufig 240 Stunden. Das Resultat war in beiden Fällen dasselbe, d. h. die erhaltene Kieselsäure hatte dieselbe Zusammensetzung, woraus zu schließen ist, daß die etwas erhöhte Temperatur auf die Beschaffenheit der ausgeschiedenen Säure keinen merklichen Einfluß hat. Der nach der Zersetzung bleibende pulverige Rückstand zeigte bei der mikroskopischen Untersuchung farblose, vollkommen durchsichtige isotrope Splitter von den ursprünglichen Formen des angewandten Pulvers, die größten davon waren durchscheinend und mit einem etwas flockigen Überzuge versehen.

Zu den Versuchen diente eine Probe des farbenspielenden Labradorits von Labrador. Die Dichte bestimmte sich zu 2·682 und für die Zusammensetzung wurden Zahlen erhalten, die auf die Formel Ab An führen.

		Berechnet
Siliciumdioxyd	55·70	55·68
Aluminiumoxyd ...	27·87	28·27
Eisenoxyd........	0·38	
Calciumoxyd......	9·94	10·32
Natriumoxyd	6·15	5·73
Kaliumoxyd	0·35	
	100·39	100

Bei der Zerlegung durch Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gingen von dem enthaltenen Silicium 0·97% in die Lösung über, während für jene Probe, die bei etwas höherer Temperatur zersetzt wurde, die Menge zu 3·25% sich ergab. Die letztere Zahl dürfte aber etwas zu hoch sein, weil beim Dekantieren ein wenig von der suspendierten Kieselsäure in die Lösung überging.

Für die erhaltene Kieselsäure wurde bei lufttrockenem Zustande eine Zusammensetzung gefunden, die zwischen jener der Albitsäure und der der Metakieselsäure liegt. Faßt man das untersuchte Mineral als eine isomorphe Mischung AbAn auf, so sollte mit Rücksicht darauf, daß der Albitsäure die Zusammensetzung $Si_3O_7H_2$ und aus dem Anorthit sich Metakieselsäure SiO_3H_2 abscheidet, die aus dem untersuchten Labradorit erhaltene Kieselsäure der Mischung $Si_3O_7H_2+2SiO_3H_2$ entsprechen, also das Verhältnis Si_5H_4 ergeben, was mit der Beobachtung recht gut übereinstimmt.

		Beobachtet	
SiO_2	84·82		
H_2O	15·08	14·77	15·53

Die Dichte des Rückstandes ergab sich zu 1·933. Aus den vorigen Daten berechnet sich das Volumverhältnis dahin, daß bei der Zersetzung aus 100 Volumen Labradorit 91·1 Volumen des Rückstandes gebildet werden.

Dünn geschliffene Blättchen des Labradorits wurden durch Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit merklich angegriffen. Nach zwei Wochen zeigten sich Ätzgrübchen und unterhalb der Oberfläche waren einige negative Krystalle entstanden. Nach vier Wochen waren die Ätzgrübchen stark vertieft und größere Gruben gebildet, welche in einem unregelmäßig verlaufenden Streifen angeordnet erschienen. Als nun das Blättchen durch drei Wochen bei 70° mit Säure behandelt worden war, erschien es völlig umgewandelt und größtenteils isotrop. Die Oberfläche war der ersten Ätzung entsprechend voll paralleler langgestreckter Grübchen, das Blättchen von ziemlich vielen, etwas weiter auseinanderliegenden Sprüngen durchzogen. Die früheren schmalen eingeschalteten Zwillingslamellen erschienen sehr schwach doppelbrechend, stellenweise auch der Rand des Blättchens. Der Brechungsquotient war von dem der Anorthitsäure wenig verschieden.

Wurde das Pulver mit Natronlauge behandelt, so ergaben sich Resultate, die wider Erwarten eine merklich leichtere Auflöslichkeit der Albitsäure andeuten. In warmer Sodalösung

erfolgte die Auflösung langsam und die Einwirkung mußte mehrere Stunden fortgesetzt werden, bis das Pulver verschwand.

Leucit. Die vorigen Versuche könnten den Schein erregen, als ob die von mir angewandte Methode durchwegs auf Säuren leite, welche den vorher üblichen Annahmen gegenüber wasserstoffärmer sind, daher will ich von meinen Versuchen hier auch jene anführen, die an diesem Silikat angestellt wurden, das mit den Feldspaten in Beziehung steht.

Dazu dienten größere Krystalle aus Vesuvlava, die zerkleinert und deren Splitter sorgfältig ausgelesen wurden, so daß nur vollkommen durchsichtiges und einschlußfreies Material zur Verwendung kam. Die Dichte wurde zu 2·469 bestimmt und die Zusammensetzung wie folgt gegenüber der Berechnung nach Si_2O_6AlK:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	55·25	55·15
Aluminiumoxyd . . .	22·84	23·33
Calciumoxyd	0·11	
Kaliumoxyd	20·34	21·51
Natriumoxyd	1·31	
	99·85	100

Das feine Pulver wurde durch konzentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach zwei Wochen vollkommen zersetzt, wobei sich keine merkliche Menge von Gallerte bildete. Der Bodensatz war pulverig und zeigte bei der mikroskopischen Prüfung bloß isotrope Splitter von den Größen und Formen des angewandten Mineralpulvers. In die Lösung waren in einem Falle bei der Zersetzung von dem enthaltenen Silicium kaum 2% übergegangen, wahrscheinlich aber weniger, weil beim Dekantieren etwas von der suspendierten Säure mitgenommen wurde. Der lufttrockene Rückstand hatte durch vier Tage hindurch dasselbe Gewicht, er wird als die Säure des Leucits betrachtet. Beim Glühen erfuhr er den gleichen Gewichtsverlust wie die Säure des Anorthits, die als Metakieselsäure anzusehen ist, wonach sich die kleinste Formel SiO_3H_2 ergibt.

		Beobachtet	
SiO_2....	77·02		
H_2O....	22·98	23·55	22·17

Die Dichte wurde gleich 1·834 gefunden. Die Berechnung der Volumverhältnisse führt darauf, daß aus 100 Volumen Leucit 96·3 Volumen Säure gebildet werden, die eintretende Volumverminderung also gering ist.

Als die erhaltene pulverige Säure mit kochender Sodalösung behandelt wurde, löste sich dieselbe nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden vollständig auf. Wurde die Säure mit halb soviel Natronlauge versetzt, als nötig war, um die Verbindung SiO_3Na_2 zu bilden, so ging die Hälfte der Säure in Lösung und der ungelöste Rückstand hatte wiederum die Zusammensetzung SiO_3H_2.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, daß die aus dem Leucit erhaltene Säure nicht dieselben Eigenschaften besitzt, welche vorher für die Metakieselsäure bestimmt wurden. Sowohl die Dichte als auch das Verhalten gegen Natronlauge und Sodalösung sprechen für die Annahme einer höher zusammengesetzten Säure und ebenso der Brechungsquotient. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß der Leucit von dem nächst höheren Gliede der polymeren Reihe $Si_nO_{3n}H_{2n}$ abzuleiten sei, demnach von der Säure:

$$Si_2O_6H_4.$$

Bisher wurde der Leucit gewöhnlich von der Metakieselsäure abgeleitet. Dünne Blättchen von Leucit in konzentrierte Salzsäure gelegt, erscheinen nach wenigen Tagen unverändert. Allmählich werden sie rauh, bedecken sich beiderseits mit einer isotropen Schichte, zeigen isotrope Ränder und bekommen feine Sprünge. Nach zwei Monaten ist die Verwandlung in eine fast isotrope Masse vollendet. Die Doppelbrechung ist meist verschwunden, doch in manchen Streifen, die früheren Zwillingslamellen entsprechen, noch etwas merklich, hingegen erscheinen die früheren Zuwachsschichten ganz deutlich. Das Blättchen ist jetzt außerordentlich morsch und zerbrechlich, von zarten Sprüngen, die zur Oberfläche senkrecht gerichtet sind, durch-

zogen und durch diese in kleine Schildchen geteilt. Dies entspricht der geringen Volumverminderung. In Glycerin von dem Brechungsquotienten 1·465 verschwinden nach Prof. Becke's Beobachtung die Grenzen des Blättchens vollständig.

Wahrscheinliche Konstitution.

Nach den vorher angeführten Resultaten der Versuche wäre der Anorthit von der Metakieselsäure abzuleiten und bei Annahme der einfachsten Formel dessen Zusammensetzung durch

$$2\,SiO_3\,.\,Al_2O_2Ca$$

auszudrücken. Die Siliciumgruppe ist bezüglich der Struktur eindeutig, weil es nur eine einzige Metakieselsäure geben kann, keine isomere denkbar ist. Hingegen bestehen für das Gefüge der Aluminium-Calciumgruppe zwei Möglichkeiten, indem entweder eine Sauerstoffbindung zwischen Aluminium und Calcium angenommen wird oder nicht. Im ersten Falle würde für diese Gruppe die Konstitution =Al—O—Ca—O—Al= gelten, im zweiten wären die Metalle nicht durch Sauerstoff aneinander gebunden, sondern als zwei einwertige Gruppen —Al=O und als zweiwertiges Calcium =Ca an die Siliciumgruppe angefügt. Es taucht also wie in ähnlichen Fällen die Frage auf, ob hier der Tonerde die Rolle einer Säure zuzuschreiben sei. Im bejahenden Falle würde sich der Anorthit von einer einbasischen Alumokieselsäure $SiAlO_4H$ ableiten, in dem anderen von der zweibasischen Metakieselsäure SiO_3H_2, deren Wasserstoff durch Ca und AlO ersetzt sind. Hier, wo sozusagen der erste Schritt in der Deutung des Baues aluminiumhaltiger Silikate zu tun ist, gebietet die Vorsicht, einzuräumen, daß jetzt noch die Tatsachen fehlen, die zu einer Entscheidung führen könnten.

Um die Konstitutionsformeln kürzer und übersichtlicher zu gestalten, werde ich statt des Zeichens für das Sauerstoffatom einen Strich anwenden, also statt —O— bloß — schreiben und für das einseitig gebundene Sauerstoffatom den Strich über oder unter das bezügliche Atomzeichen setzen. Demnach wird für Metakieselsäure $\overline{Si}=H_2$ oder $\underline{Si}=H_2$ geschrieben. Für die

beiden im Anorthit möglichen Arten der Struktur wären demnach die entsprechenden Bilder:

$$\underline{Si}=Al-Ca-Al=\underline{Si} \quad \text{und} \quad \underline{Al}-\underline{Si}-Ca-\underline{Si}-\underline{Al}.$$

Der Albit ist schwieriger zu deuten. Derselbe wäre nach dem Vorigen von der Albitsäure $Si_3O_7H_2$ abzuleiten und seine einfachste Formel wäre

$$Si_3O_7AlONa.$$

Da jedoch acht Isomere von der Zusammensetzung der Albitsäure denkbar sind, so läßt sich das Gefüge der Verbindung Albit nicht leicht erraten. Dazu kommt noch die Zweideutigkeit der Aluminium-Natrium-Gruppe, die entweder in die beiden einwertigen Stoffe $\underline{Al}$ und Na aufgelöst oder als zusammenhängende zweiwertige Gruppe Al—Na in der Verbindung gedacht werden kann. Dadurch entsteht eine große Anzahl von Möglichkeiten. Werden bloß die einfachsten Fälle der Struktur zugelassen, so hat man deren drei:

$$H-\underline{Si}-\underline{Si}-\underline{Si}-H \qquad \alpha)$$

$$H_2=Si=Si=\underline{Si} \qquad \beta)$$

$$\begin{array}{c} H-\underline{Si}-Si=\underline{Si} \\ | \\ H \end{array} \qquad \gamma)$$

Davon eignet sich die zuerst angegebene Struktur am besten für den Eintritt der einwertigen Stoffe $\underline{Al}$ und Na statt des basischen Wasserstoffes, zugleich ergibt sich die größte Ähnlichkeit mit dem Bau des Anorthits bezüglich der früher angegebenen zweiten Möglichkeit. Da nun auf die Ähnlichkeit der Struktur der beiden isomorphen Verbindungen Albit und Anorthit das größte Gewicht gelegt werden muß, so wird man diesen Deutungen den Vorzug vor allen anderen einräumen. Sie lassen sich, so gut dies bei der Darstellung in der Ebene möglich ist, durch folgende Bilder veranschaulichen:

$$\text{Albit:} \quad \begin{array}{lcl} \underline{Si} & - & Na \\ & \searrow & \overline{Si} \\ & \nearrow & \\ \overline{Si} & - & \overline{Al} \end{array} \qquad \text{Anorthit:} \quad \begin{array}{lcl} \underline{Si} & - & \underline{Al} \\ & \searrow & Ca \\ & \nearrow & \\ \overline{Si} & - & \overline{Al} \end{array}$$

Die Versuche mit Labradorit stimmen mit den für Albit und Anorthit erhaltenen Ergebnissen überein. Danach zu urteilen, liefert jeder Plagioklas von der Mischung $Ab_r An_s$ nach der Zersetzung mit Salzsäure ein Gemisch, dessen Zusammensetzung durch $r Si_3O_7H_2 . 2s SiO_3H_2$ ausgedrückt werden kann. Ich muß es der Zukunft überlassen, dieses Gesetz durch fernere Versuche zu bestätigen.

Am Orthoklas habe ich bisher noch keine Versuche angestellt. Bei der Ähnlichkeit mit Albit steht es wohl außer Zweifel, daß auch erstere Verbindung von einer Säure $Si_3O_7H_2$ abzuleiten ist, doch erscheint es möglich, daß derselben eine Struktur zukommt, die von jener der Albitsäure, wenn auch nur wenig, verschieden ist.

Der Leucit wäre nach meinem Dafürhalten von einer Säure $Si_2O_6H_4$ abzuleiten. Dieser Formel entsprechen aber zwei Isomere:

$$H_2{=}Si{=}Si{=}H_2 \quad \text{und} \quad H{-}\underline{Si}{-}Si{\equiv}H_3,$$

welche zur Wahl stehen. Die Entscheidung wird sich ergeben, sobald neue Tatsachen bekannt sein werden. Einstweilen halte ich die zweite Art der Struktur für wahrscheinlicher und betrachte den Leucit als eine Verbindung, die nach dem Bilde

$$K{-}\underline{Si}{-}Si{\equiv}Al$$

zusammengesetzt ist. Die Beziehung zum Analcim dürfte zu einem sicheren Ergebnisse leiten.
